

Выбор условий карбоксилизации многостенных углеродных нанотрубок

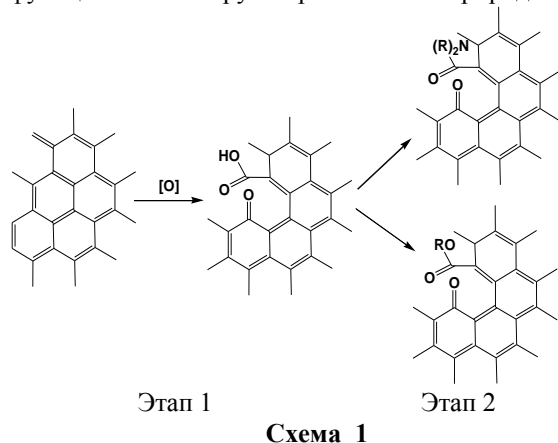
Шибяев Д.А., Орлов В.Ю., Базлов Д.А., Ваганов В.Е., Колесниченко О.А., Яшина О.Н.

Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова. 150010 г. Ярославль, ул. Советская, д. 14. Факс: (4852)25-57-87; тел: (4852)72-82-56; E-mail: orl@bio.uni Yar.ac.ru
Владимирский государственный университет им. А. Г. и Н. Г. Столетовых. 600026 г. Владимир, ул Горького, 87. Факс: (4922) 532575; тел: 47-97-27; E-mail: vaganovv@bossmail.ru

Подобраны условия для формирования на поверхности многостенных углеродных нанотрубок карбоксильных групп и исследовано влияние различных факторов (температура, время реакции, концентрация окислительного агента) на степень карбоксилизации.

Введение

Ковалентная модификация углеродных нанотрубок позволяет достичь изменения физических и физико-химических свойств, появляется возможность плотной сборки трубок в один упорядоченный массив со строго определёнными характеристиками. Функционализацию проводят в несколько этапов. На первом этапе проводят введение в углеродный скелет нанотрубки некоторых реакционноспособных групп, таких, как карбоксильная, альдегидная, гидроксильная и др. На последующих этапах проводят реакции уже по функциональной группе, в частности, формирование достаточно разветвленных функциональных групп органической природы.



Результаты и обсуждение

Исходным этапом модификации углеродных нанотрубок выбрано окисление приводящее к формированию на поверхности карбоксильных групп. В качестве сопутствующих при этом образуются также карбонильные и в некоторых количествах гидроксильные фрагменты. Это позволяет, используя инструментарий синтетической органической химии добиться варьирования свойств углеродных нанотрубок. Поскольку значительный интерес представляют функционализированные объекты с незначительно нарушенной морфологией (как сохраняющие базовые свойства углеродных нанотрубок), то подразумевается введение

сравнительно небольшого числа функциональных групп. В рамках подобных задач химия исследуемых нанообъектов ограничивается проведением реакции по элементам структуры с повышенной пирамидизацией без затрагивания ненарушенных боковых стенок.

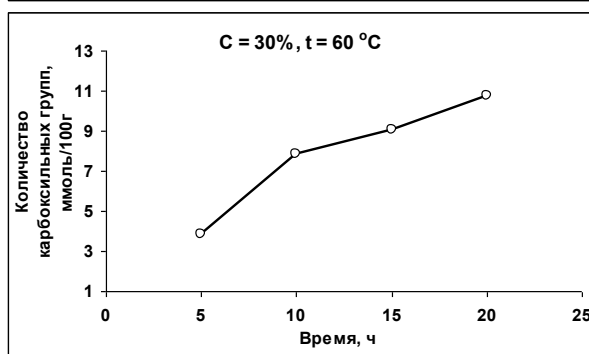
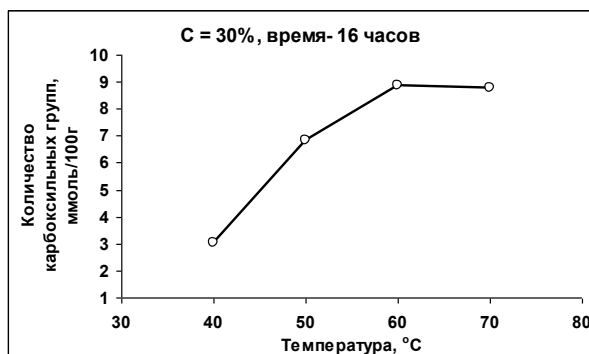
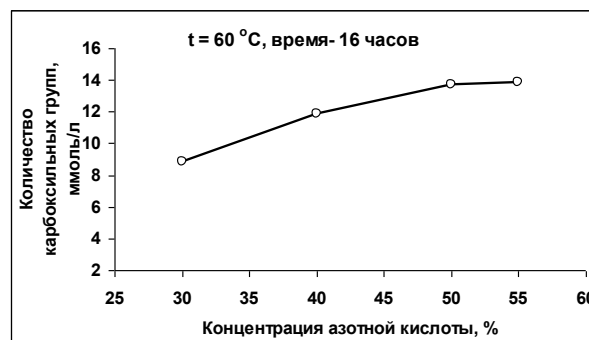


Рис. 1. Степень функционализации многостенных углеродных нанотрубок при окислении водным раствором азотной кислоты в зависимости от условий проведения процесса

Нами выбрано для использования в качестве окислителя водного раствора азотной кислоты, что позволило рассчитывать на проведение процесса только по реакционноспособным фрагментам нанотрубок. В указанном на графиках диапазоне условий отмечается варьирование степени функционализации по карбоксильной группе в диапазоне от 3,03 ммоль до 13,85 ммоль кислотного фрагмента на 100 г полученного продукта. Следует отметить, что при высших значениях изменяемых условий степени функционализации меняются незначительно, что может свидетельствовать о заедствовании в процессе подавляющего большинства реакционных центров.

Образование указанных на схеме. (этап 1) структур подтверждено данными физико-химических методов анализа (потенциометрическое титрование, ИК-спектроскопия). На спектре видно появление полосы поглощения с волновым числом 1640 см^{-1} , соответствующей валентным колебаниям карбонильной группы, а также полосы с волновым числом 3410 см^{-1} , которую можно отнести к валентным колебаниям гидроксильной группы.

Сравнение полученных степеней функционализации с результатами, приведенными в литературе¹ (до 84,6 % по степени растворения продуктов, предположительно наблюдается освобождение от «шапочек», реакции по стенкам) и полученных в достаточно жестких условиях (смесь азотной и серной кислот, температура до $106\text{ }^{\circ}\text{C}$), показывает сравнительно небольшую степень карбоксилизации, которая в исследуемых условиях протекает по дефектам структуры поверхности многослойных углеродных нанотрубок. Применение мягких условий в сочетании с варьированием параметров позволяет проводить регулируемое введение аддендов в поверхность нанотрубки с направлением их в область «шапочек» - участки с

наиболее напряженной структурой и имеющие дефекты поверхности. В то же время, наличие относительно небольшого количества функциональных групп на поверхности, позволит избежать нарушения морфологии трубки и сохранить ее базовые свойства.

Экспериментальная часть

Реакция проводилась по следующей методике. К навеске, содержащей 1 г. углеродных нанотрубок добавляется окислительный агент- водный раствор азотной кислоты той или иной концентрации, в количестве 150 мл. Смесь подвергается обработке ультразвуком в течение 2 часов, после чего помещается в реактор на водяную баню необходимой температуры. Реакционная масса постоянно перемешивается в течение запланированного экспериментом времени, по истечении которого, углеродные нанотрубки отфильтровываются, отмываются от остатков кислоты и высушиваются. Полученный образец карбоксилированных нанотрубок направляется на ИК- спектроскопию и обратное потенциометрическое титрование.

ИК- спектры записывали на приборе Spectrum 60. Анализ вещества проводили в вазелиновом масле.

Определение концентрации карбоксильных групп было проведено методом обратного потенциометрического титрования водным раствором гидроксида натрия.

Работа выполнена в рамках госконтракта П841.

Библиографический список

- 1 Алексашина Е.В., Мищенко С.В., Соцкая Н.В. и др. Кислотная активация углеродных нанотрубок // Конденсированные среды и межфазные границы. 2009, Т. 11, № 2, 101-105